

[19]中华人民共和国专利局



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 09085 A

[51] Int. Cl. 4

C22C 19/07

F01D 9/00

F01D 25/00

CN 85 1 09085 A

[43] 公开日 1986年8月20日

[21] 申请号 85 1 09085

[22] 申请日 85. 11. 14

[30] 优先权

[32] 84. 12. 4 [33] 美国(US) [31] 678, 118

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州斯克内克塔迪·里弗路1号

[72] 发明人 约翰·斯图尔特·海登

安德里安·莫里斯·贝尔特伦

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司  
代理人 陶令强

[54] 发明名称 新型钴基超级合金及其通过铸造和  
焊接所生产的工业燃气轮机部件

[57] 摘要

钴基超级合金在生产工业燃气轮机的热气路部件中有特殊的用途。这种合金有独特的综合性能, 包括优良的抗热腐蚀稳定性、高温下好的蠕变断裂强度、金相稳定性、拉伸延展性和可焊性。这种超级合金含碳、铬、镍、钨、钼、钽、铪、铌、锆、铁、锰、硅、硼和钴。碳化物形成元素的选择应满足以下等式:

$$\frac{\text{原子百分率}(T_a + H_r + T_i + C_b + S_r)}{\text{原子百分率}O} = 0.4 \text{ 至 } 0.8$$

242/8602234/12

北京市期刊登记证第1405号

# 权 利 要 求 书

1 一种钴基超级合金，在高温下具有极好的综合性能，因此在生产包括喷嘴及燃烧器的工业燃气轮机热气路部件中具身独特的用途，该超级合金的特征是由以下成分组成：

|                 |   |
|-----------------|---|
| 0.3~0.6 % (重量)  | 碳 |
| 2.7~3.5 % (重量)  | 铬 |
| 9~16 % (重量)     | 镍 |
| 6~9 % (重量)      | 钨 |
| 0.45~2.0 % (重量) | 钼 |
| ~0.5 % (重量)     | 钛 |
| ~3.0 % (重量)     | 钨 |
| ~1.0 % (重量)     | 铌 |
| ~0.7 % (重量)     | 锆 |
| ~1.0 % (重量)     | 锰 |
| ~1.0 % (重量)     | 硅 |
| ~0.05 % (重量)    | 硼 |
| ~2.0 % (重量)     | 铁 |

余量为钴，碳(C)、钼(Ta)、钨(Hf)、钛(Ti)、

铌 (C<sub>b</sub>)、和锆 (Z<sub>r</sub>) 的选择应满足下式:

$$\frac{\text{原子百分率} (T_a + H_f + T_i + C_b + Z_r)}{\text{原子百分率} C} = 0.4 \text{ 至 } 0.8$$

2 根据权利要求1的一种钴基超级合金, 其中, 碳化物形成元素与碳的原子百分率比值约为0.65。

3 根据权利要求1的一种钴基超级合金, 其特征为含有约0.35%碳、约2.9%铬、约1.0%镍、约7%钨、约0.5%锆、约0.2%钛、低于0.01%锰、低于0.07%硅、约1.0%钼、低于约0.4%铁、约0.5%钨, 其余为钴。

4 由具有优良的抗热腐蚀性能、蠕变强度及高温下蠕变断裂强度、金相稳定性、拉伸延展性及可焊性的钴基超级合金制成的工业燃气轮机喷嘴, 该超级合金是由以下成分组成:

|           |      |   |
|-----------|------|---|
| 0.3~0.6%  | (重量) | 碳 |
| 2.7~3.5%  | (重量) | 铬 |
| 9~16%     | (重量) | 镍 |
| 6~9%      | (重量) | 钨 |
| 0.45~2.0% | (重量) | 钼 |
| ~0.5%     | (重量) | 钛 |
| ~3.0%     | (重量) | 钨 |
| ~1.0%     | (重量) | 铌 |
| ~0.7%     | (重量) | 锆 |
| ~1.0%     | (重量) | 锰 |

|              |   |
|--------------|---|
| ~1.0 % (重量)  | 硅 |
| ~0.05 % (重量) | 硼 |
| ~2.0 % (重量)  | 铁 |

余量为钴, 碳 (C)、钽 (T<sub>a</sub>)、铪 (H<sub>f</sub>)、钛 (T<sub>i</sub>)、  
铌 (C<sub>b</sub>) 和锆 (Z<sub>r</sub>) 的选择应满足下式:

$$\frac{\text{原子百分率} (T_a + H_f + T_i + C_b + Z_r)}{\text{原子百分率 O}} = 0.4 \text{ 至 } 0.8$$

5 由钴基超级合金加工成的工业燃气轮机过渡部件, 其特征是,  
将多个经过轧制并以预定形状成形的板装配并焊接在一起成为该部件,  
该超级合金是由以下成分组成:

|                 |   |
|-----------------|---|
| 0.3~0.6 % (重量)  | 碳 |
| 2.7~3.5 % (重量)  | 铬 |
| 9~16 % (重量)     | 镍 |
| 6~9 % (重量)      | 钨 |
| 0.45~2.0 % (重量) | 钽 |
| ~0.5 % (重量)     | 钛 |
| ~3.0 % (重量)     | 铪 |
| ~1.0 % (重量)     | 铌 |
| ~0.7 % (重量)     | 锆 |
| ~1.0 % (重量)     | 锰 |
| ~1.0 % (重量)     | 硅 |
| ~0.05 % (重量)    | 硼 |
| ~2.0 % (重量)     | 铁 |

余量为钴, 碳 (C)、钽 (Ta)、铪 (Hf)、钛 (Ti)、铌 (Nb) 和锆 (Zr) 的选择应满足下式:

$$\frac{\text{原子百分率 (Ta + Hf + Ti + Nb + Zr)}}{\text{原子百分率 C}} = 0.4 \text{ 至 } 0.8$$

新型钴基超级合金及其通过  
铸造和焊接所生产的工业燃气轮机部件

钴基超级合金在生产工业燃气轮机的热气路部件中有特殊的用途。这种合金有极好的综合性能，包括优良的抗热腐蚀性能、高温下好的蠕变断裂强度、金相稳定性、拉伸延展性和可焊性。钴基超级合金含 0.3~0.6% 碳、2.7~3.5% 铬、9~16% 镍、6~9% 钨、0.45~2.0% 钼、≤3% 铝、≤0.1% 铌、≤0.7% 锆、不超过 2.0% 铁、1.5% 锰及硅和 0.05% 硼，余量为钴，碳化物形成元素的选择应满足下式：

$$\frac{\text{原子百分率} (T_a + H_f + T_i + C_b + Z_r)}{\text{原子百分率} O} = 0.4 \text{ 至 } 0.8$$

本发明一般地涉及冶金技术的超级合金分枝，更明确地说是关于具有极好的综合性能的新钴基超级合金和用它生产铸件和焊接结构的特殊用途，以及用这类新合金制造的新型工业燃气轮机的热气路部件。

在美国专利 3383205 号中已公开并提出权利要求的钴基超级合金具有极佳的抗氧化和热腐蚀性能，因此长期以来广泛用于生产工业燃气轮机的喷嘴。实际上，该专利的受让人通用电器公司燃气轮机部已指定用这类超级合金中的一种作为目前生产第一级喷嘴的合金。但是，那种合金的蠕变断裂强度和疲劳强度在用于生产新的工业燃气轮机喷嘴时已经没有任何余量了。为了提高这些性能同时又不明显降低超级合金的抗氧化或抗热腐蚀性能，已开展了科研工作。为了达到上述目标，而提高超级合金中的碳含量 (0.40~0.50%) 又导致降低

了可焊性和拉伸延展性，因此并未解决问题。

通过以下详述的新构思和发现，我们已研制出新的钴基超级合金系列，它们具有过去达不到的综合性能。我们找到了避免在上述例子中损失了所要求的性能的方法。本发明解决了上述问题，使我们的新构思和发现具体化，它们集中概括于关于合金及由这些合金制成的产品的权利要求中。

我们的新构思是本发明的基础，新构思之一是：钴基超级合金的可焊性及拉伸延展性不必由于提高蠕变强度和疲劳强度而显著降低。具体讲，通过加入一种或多种下列强—碳化物 MO 形成元素：钨、钼、铌、锆和钛，可以获得提高碳含量所带来的有利效果而又避免通常伴随而来的有害作用。

我们发现加入较少量的上述元素，即能达到这个目的，并且在一定限度内，上述元素可单独使用或结合在一起使用，都能达到本发明的新结果和益处。

我们还发现，反应活性较强的元素如钛、锆以及在某种程度上还有铪，适合于真空熔炼工艺。在空气中进行熔化过程时，最好用铌代替以上元素。此外应当注意加入铌的数量不要超过约 1%，因为它对于超级合金的抗热腐蚀性能具有有害作用。根据同样的理由，在真空中熔化本发明的新超级合金时，最好不用铌。

在本发明的研制过程中，我们证实了，碳对蠕变强度和疲劳强度的有益作用不会由于碳在超级合金晶粒内和晶界上以一碳化物的形式析出而显著丧失。我们还证实了，碳的这种偏析和析出对可焊性，金相稳定性和拉伸延展性能产生有利的影响。而通常采用根据本发明的碳含量范围时，对所有这些性能具有有害的影响。



我们还进一步发现，必需加入至少 0.45 % 的钽，才能稳定地得到本发明的新效果和优点，其它的一碳化物形成元素可由操作者选择，但其总用量是至关重要的。合金碳含量与这些元素总量间的关系，用这些元素原子百分率之和与碳的原子百分率的比值来表示，这一数值必需在 0.4 ~ 0.8 的范围以内。本发明的超级合金中，此数值推荐为 0.62。

下面简单叙述合金的组成。本发明是一种在高温下具有极好的综合性能的钴基超级合金，这种合金在生产工业燃气轮机的热气路部件具有特殊的用途。合金含 0.3 ~ 0.6 % 碳、27 ~ 35 % 铬、9 ~ 16 % 镍、6 ~ 9 % 钨、≤ 3 % 钨、0.45 ~ 2.0 % 钽、≤ 0.7 % 锆、≤ 0.5 % 钛、≤ 1 % 铌、锰和硅、≤ 0.05 % 硼、≤ 2.0 % 铁、余量主要是钴。另外必须注意的是：选择碳化物形成元素应满足下式：

$$\frac{\text{原子百分率} (T_a + H_f + T_i + O_b + Z_r)}{\text{原子百分率 } C} = 0.4 \text{ 至 } 0.8$$

同样简单地叙述该合金的制品，本发明提供了一种钴基超级合金铸成的工业燃气轮机喷嘴，它由上面所述的合金构成。在这方面本发明提供了过渡件和轮盖以及由钴基超级合金加工成的气轮机燃烧室。它包含有多个经轧制并以预定形状成型的新合金板，这些板组装并焊接在一起成燃烧室。

附图是本说明书的一部分。

图 1 是本发明的工业燃气轮机喷嘴透视图。

图 2 是美国专利 No 3383205 的合金和本发明的一种合金的应力——破断性能的拉森——米勒 (Larson—Miller) 标绘图。

图3是本发明的五种合金及包括图2中的美国专利No 3383205的合金在内的两种现有技术的合金的约束 (varestraint) 焊接试验结果的曲线图。这是一个总裂纹长度 (千分之一吋) 对应变增加百分数的曲线图。

图4是本发明的工业燃气轮机过渡件的透视图。

尽管我们推荐优先选择采用真空熔化和真空浇铸方法生产新合金, 但是作为一种可供选择的方案, 我们还打算采用空气熔化和空气铸造方法。采用真空过程时, 可以加入钎、钛、锆及钽, 而采用空气熔化过程时, 可以加入铌和钽, 是否加入钎则可以任选。在任何情况下, 都要仔细控制制造本发明合金时所需添加物的数量, 以保证用这些合金铸造或加工所得的产品具有上述期望的特性。同样, 在两种工艺中为了得到最佳的效果, 要控制这几种一碳化物形成元素以外的元素的含量, 一方面要控制主要组分的含量范围, 另一方面还应当控制次要组分或杂质元素如铁、锰、硅和硼的最大含量。

前面已提到, 下面还要叙述失去这种控制的后果是损失本发明的一个或多个重要的优点。例如前面已指出并列入权利要求中, 当一碳化物形成元素的用量与合金碳含量不平衡时, 新合金的优良可焊性会丧失。同样, 由于铌不太活泼, 不像钛、锆、甚至钎容易被氧化, 所以我们在空气熔化、空气铸造中更愿采用铌, 但应注意用量不要超过1%, 因为铌会损害合金的抗热腐蚀安定性。此外, 合金中铬的含量最好是28~30%, 高于或低于这个范围都会降低合金的性能。铬的含量低于约27%时, 抗氧化和抗热腐蚀安定性会降低, 高于35%时, 延展性会变坏而抗氧化和抗热腐蚀性能却不会因此而提高。

作为本发明的铸造和加工件的工业燃气轮机部件与飞机喷气发动

机的部件差别很大，特别是在大小和质量方面。由于这一原因，它们出现的问题和重量较轻的喷气发动机部件是不同的，例如在焊接时更容易出现裂纹。这一点对铸造和加工工业燃气轮机部件有重要含义，因为显然人们更愿意采用焊接法修理工业燃气轮机喷嘴，以节省时间和更换部件的费用。能取得这个优点同时不带来其它方面的损失，这在技术上是重要的进步。同样，由于本发明提供一种具有优良可焊性的合金，可以用焊接予成形的板材的方法制造工业燃气轮机的燃烧室结构。这是生产工业燃气轮机的一个重要新进展。在焊接操作实践中，我们采用了工业上通用的加工铁和非铁金属结构（包括钴基超级合金结构）的气体保护钨极弧焊的技术和设备。

图1所示的工业燃气轮机第一级喷嘴10是本发明的优先选用的合金组合物的铸件，它是采用技术上通常用的注模法和熔模铸造技术而生产的。喷嘴10的形状、大小和具体结构与目前标准的第一级喷嘴完全相同。过渡件20与长期以来在工业燃气轮机中通常使用的过渡件也是完全相似的，但重要的区别在于：它是由本发明的合金部件经焊接而制成，从而提供了由若干元件整体焊接的、坚固无裂纹的组件。这样，支架22安置在主体23上，焊接后紧密地固定在一起不漏液体。

通过以下解释性但非限制性的实例，本领域的普通技术人员将对本发明及其重要的新优点、新结果会有更多的和更好的了解。

#### 实例 1

将一种商品钴基合金铸造成测试样品，合金的组成（重量%）如下：

|   |         |
|---|---------|
| 碳 | 0.2 5   |
| 铬 | 2 9.0   |
| 镍 | 1 0.0   |
| 钨 | 7.0     |
| 锰 | 0.7     |
| 硅 | 0.7     |
| 磷 | 0.0 2   |
| 硫 | 0.0 2   |
| 铁 | 1.0     |
| 硼 | 0 0 1 5 |
| 钴 | 余 量     |

这个超级合金是美国专利No 3383205中报导并被批准了其权利要求。它曾长期通用于制造工业燃气轮机热级部件,特别是非转动部分的铸件,如第一级喷嘴。

铸成的测试样品进行了标准的拉伸试验、蠕变断裂试验和约束 (varestraint) 可焊性试验。拉伸和蠕变断裂数据列于表1中, 约束 (varestraint) 可焊性试验数据在图2中说明。图2中的曲线A表示拉森——米勒 (Larson-Miller) 数据,图3中的曲线AA代表约束 (varestraint) 试验数据。

## 实例 2

本发明的一种钴基超级合金按照与实例1相同的条件和步骤进行了测试, 合金的成分 (重量%) 如下:

|   |         |
|---|---------|
| 碳 | 0.3 5 7 |
|---|---------|

|   |           |
|---|-----------|
| 铬 | 2 8.5 6   |
| 镍 | 1 0.8 8   |
| 钨 | 7.3 3     |
| 钽 | 0.5 3     |
| 铪 | 1.0 0     |
| 锆 | 0.4 9 6   |
| 钛 | 0.1 8 4   |
| 铁 | 0.2 7 0   |
| 硅 | 0.0 2 4   |
| 硫 | 0.0 0 4   |
| 磷 | < 0.0 0 5 |
| 锰 | < 0.0 0 5 |
| 钴 | 余 量       |

测试的结果列于表 1、2 及 3 中，可以和实例 1 的数据及以下的  
数据做对比。图 2 中的曲线 B 表示拉森——米勒数据。图 3 中的曲线  
B B 代表约束 (varestraint) 试验数据。此外，这种合金在标  
准试验方法中在抗氧化和抗热腐蚀特性方面比实例 1 的钴基合金更为  
优越。

### 实例 3

对本发明的另外四种超级合金进行了同样的测试，这四种合金的组  
成 (重量%) 如下：

| 合金 A  | 合金 B  | 合金 C  | 合金 D  |
|-------|-------|-------|-------|
| 4 8 1 | 4 8 2 | 4 8 3 | 4 8 5 |

|   |        |        |        |        |
|---|--------|--------|--------|--------|
| 碳 | 0.2 5  | 0.2 5  | 0.3 5  | 0.3 5  |
| 锰 | 0.7 0  | 0.7 0  | 0.7 0  | 0.7 0  |
| 硅 | 0.7 5  | 0.7 5  | 0.7 5  | 0.7 5  |
| 磷 | <0.0 4 | <0.0 4 | <0.0 4 | <0.0 4 |
| 硫 | <0.0 4 | <0.0 4 | <0.0 4 | <0.0 4 |
| 铬 | 2 8.0  | 2 8.0  | 2 9.0  | 2 9.0  |
| 镍 | 1 0.0  | 1 0.0  | 1 0.0  | 1 0.0  |
| 钨 | 7.0    | 7.0    | 7.0    | 5.0    |
| 铁 | <0.5   | <0.5   | <0.5   | <0.5   |
| 钴 |        |        |        |        |
| 铪 |        |        |        |        |
| 钛 |        |        |        |        |
| 铌 | 0.5    | 1.0    | 1.0    | 1.2 5  |
| 钽 | 0.5    | 0.5    | 0.5    |        |
| 硼 |        |        |        | 0.0 1  |
| 钴 | 余 量    | 余 量    | 余 量    | 余 量    |

按如前所述测量这些合金的性能，所得到的试验数据也列于表1、2和3中。

#### 实例 4

对另一种现有技术的钴基型超级合金也进行了同样的测试，结果也列于下面的三个表中。这种特殊的合金（合金E）的组成（重量%）为：

碳 0.3 5

|   |         |
|---|---------|
| 锰 | 0.7 0   |
| 硅 | 0.7 5   |
| 磷 | < 0.0 4 |
| 硫 | < 0.0 4 |
| 铬 | 2 9.0   |
| 镍 | 1 0.0   |
| 钨 | 7.0     |
| 铁 | < 0.5   |
| 钴 | 0.2 0   |
| 钨 |         |
| 钛 | 0.1 5   |
| 铌 | 0.2 5   |
| 钽 |         |
| 硼 | 0.0 1   |
| 钼 | 余 量     |

在测量上述各种不同合金的性能时所进行的试验，在每一种情况下都是按照标准的试验方法进行的，并且对每一种合金采用同样的方法进行几次试验，以使得试验结果可以直接进行比较并且可以根据可靠的试验数据得出结论。拉伸试验和蠕变断裂试验采用 A S T M 标准试验方法，而约束 (varestraint) 试验是按照 1982 年 8 月焊接研究委员会第 280 号会报中 C. D. Ludlum 等人在题为“约束试验” (the Varestraint Test) 的文章中所描述的方法进行。

表 1  
拉伸试验

| 超级合金   | 温 度<br>(°F) | 极限抗拉强度<br>(1000磅/吋 <sup>2</sup> ) | 延伸率<br>% | 断面收缩率<br>% |
|--------|-------------|-----------------------------------|----------|------------|
| 实例 1   | 70          | 92.0                              | 6.5      | 9.5        |
| 实例 2   | 70          | 102.0~107.8                       | 7.0~5.5  | 7.9~5.6    |
| 实例 3-A | 70          | 97.0~77.9                         | 10.0~8.0 | 12.3~15.3  |
| 实例 3-B | 70          | 73.6~83.1                         |          |            |
| 实例 3-C | 70          | 92.8~85.1                         | 4.0~4.0  | 3.2~7.2    |
| 实例 3-D | 70          | 90.5~85.5                         | 4.0~4.0  | 4.8~10.0   |
| 实例 3-E | 70          | 115.1~116.2                       | 7.0~7.0  | 9.3~7.8    |



续表 1

## 应力断裂试验

| 超级合金   | 温度<br>(°F) | 应力<br>(1000磅/吋 <sup>2</sup> ) | 寿命<br>(小时) | 延伸率<br>% | 断面收缩率<br>% |
|--------|------------|-------------------------------|------------|----------|------------|
| 实例 1   |            | (见图2)                         |            |          |            |
| 实例 2   | 1700       | 11                            | 984.4      | 20.9     |            |
|        | 1750       | 11                            | 286.4      |          |            |
|        | 1800       | 11                            | 161.1      |          |            |
| 实例 3-A | 1700       | 11                            | 153.4      | 34.2     |            |
|        | 1800       | 7.4                           | 233.9      | 22.6     |            |
| 实例 3-B | 1700       | 11                            | 212.7      | 26.4     |            |
| 实例 3-C | 1700       | 11                            | 299.2      | 18.4     | 38         |
|        | 1800       | 8                             | 392.4      | 20.8     | 34         |
| 实例 3-D | 1700       | 11                            | 526.9      | 25.8     | 39         |
| 实例 4-E | 1700       | 11                            | 986.4      |          |            |
|        | 1750       | 11                            | 166.0      | 21.0     | 47         |

表 2  
约束 (VARESTRAINT) 试验

| 超级合金   | 应变增加率<br>(%) | 裂纹数目 | 平均裂纹长度<br>(千分之一吋) | 总裂纹长度<br>(千分之一吋) | 最长裂纹长度<br>(千分之一吋) |
|--------|--------------|------|-------------------|------------------|-------------------|
| 实例 2   | 0.50         | 0    | 0                 | 0                | 0                 |
|        | 1.04         | 0    | 0                 | 0                | 0                 |
|        | 1.56         | 0    | 0                 | 0                | 0                 |
|        | 2.50         | 1    | 14                | 14               | 14                |
| 实例 3-A | 0.50         | 0    | 0                 | 0                | 0                 |
|        | 1.04         | 3    | 5                 | 11.2             | 56.0              |
|        | 1.56         | 5    | 21.40             | 107.0            | 36.0              |
|        | 2.50         | 8    | 24.38             | 195              | 64.0              |
| 实例 3-B | 0.50         | 0    | 0                 | 0                | 0                 |
|        | 1.04         | 1    | 9                 | 9                | 9                 |
|        | 1.56         | 3    | 19.33             | 58               | 32                |
|        | 2.50         | 6    | 15.17             | 91               | 24                |



由表1可以看出,本发明的超级合金(实例2及实例3 A-D)的极限抗拉强度比实例1的商品超级合金要好或相等,蠕变断裂强度则显著大于该商品超级合金。表1的数据表明:这些新超级合金在室温下有好的拉伸延伸率特性。表2的数据和图3的曲线说明:本发明的超级合金的可焊性要优于商品超级合金A及E,值得注意的是这一点对作为本发明最佳实施例的实例2的超级合金尤为明显。还应指出图中的括号表明:本发明的超级合金(实例2和3)具有碳化物形成元素——碳原子百分率的比值在前面规定的临界范围0.4~0.8以内,而实例1和4的现有技术的合金的该项比值则不符合这个重要规定。

| 文件名称         | 页 | 行  | 补 正 前 | 补 正 后 |
|--------------|---|----|-------|-------|
| 权利要求书<br>说明书 | 2 | 例7 | 9~    | 9%    |
|              | 6 | 10 | 0015  | 0.015 |
|              | 7 | 14 | 2及3中  | 2中    |
|              | 8 | 例6 | 2和3中。 | 2中。   |
|              | 8 | 例3 | 三个表   | 二个表   |

图 1

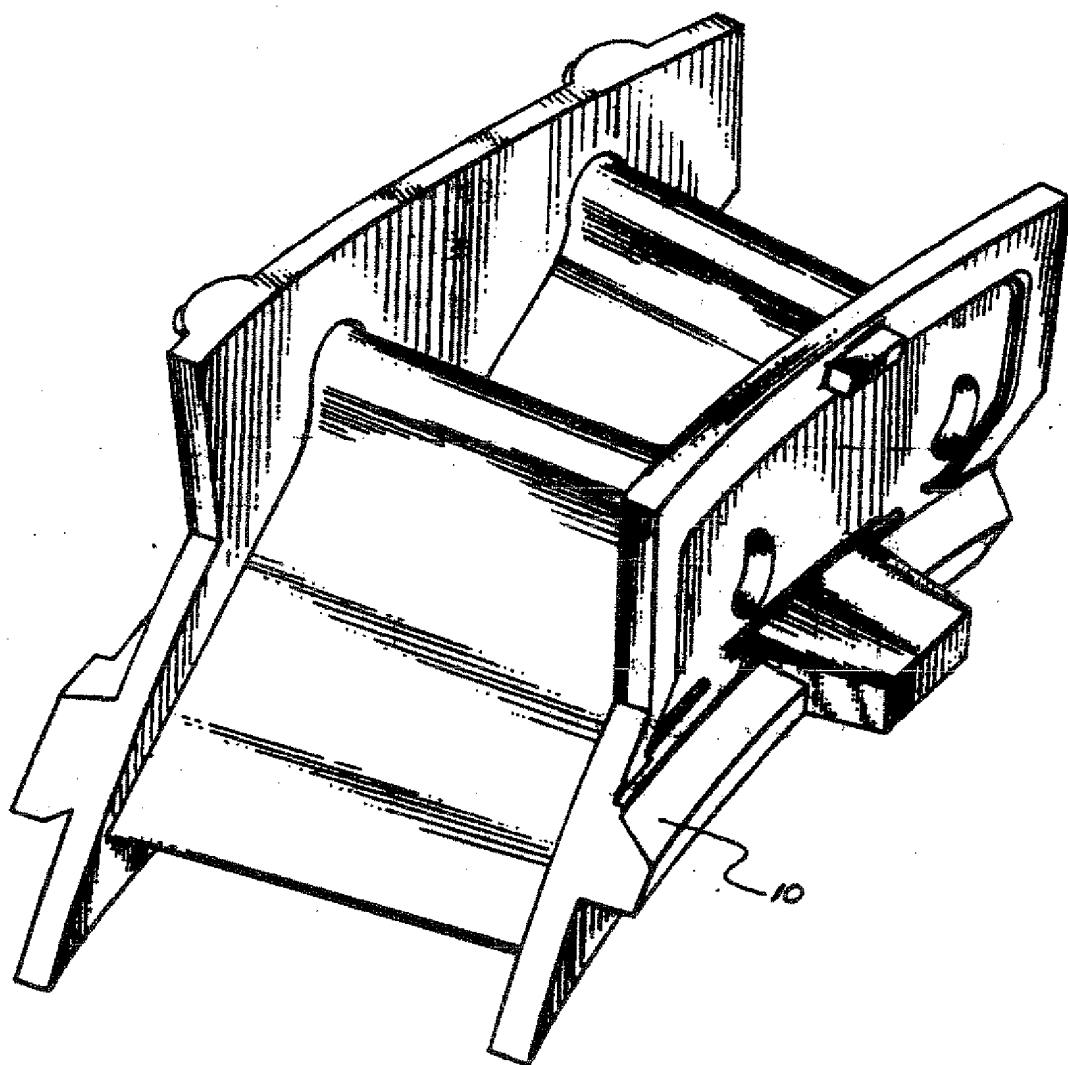


图 2

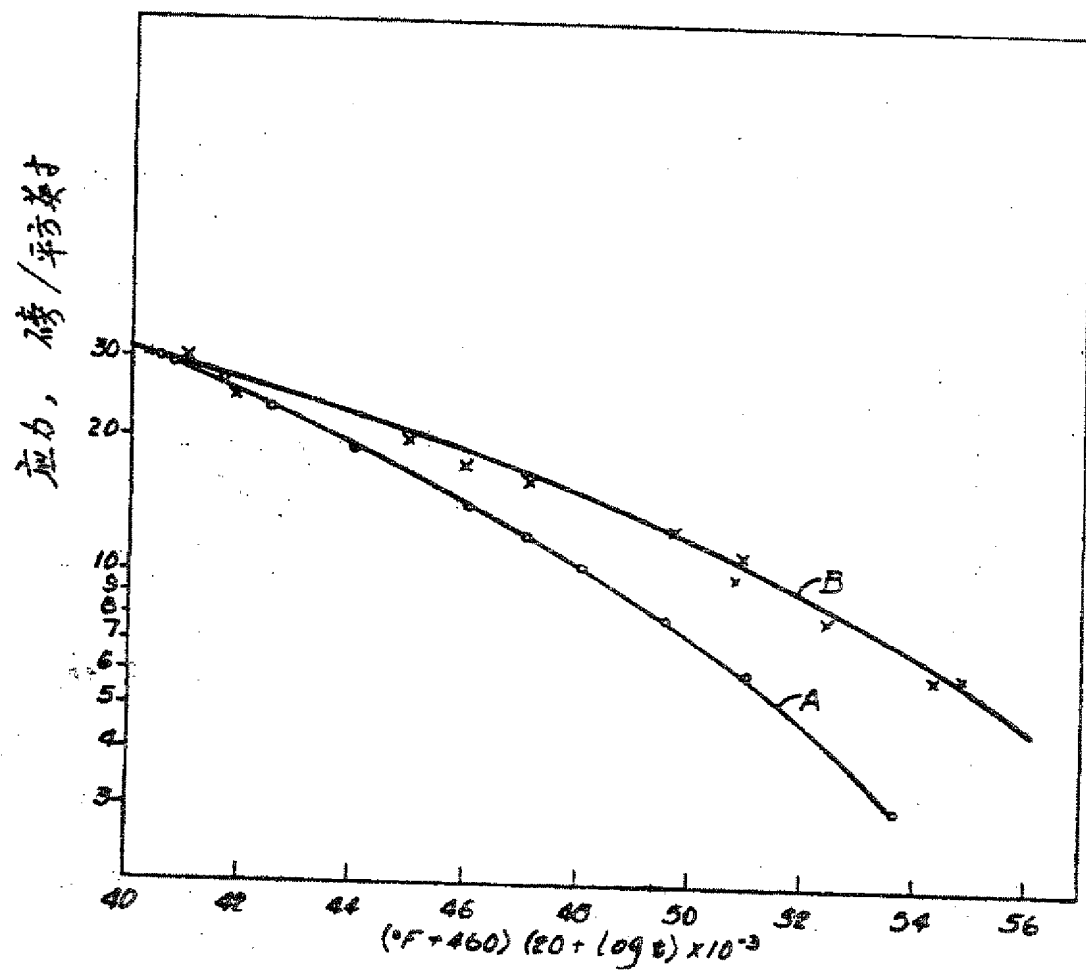


图 3

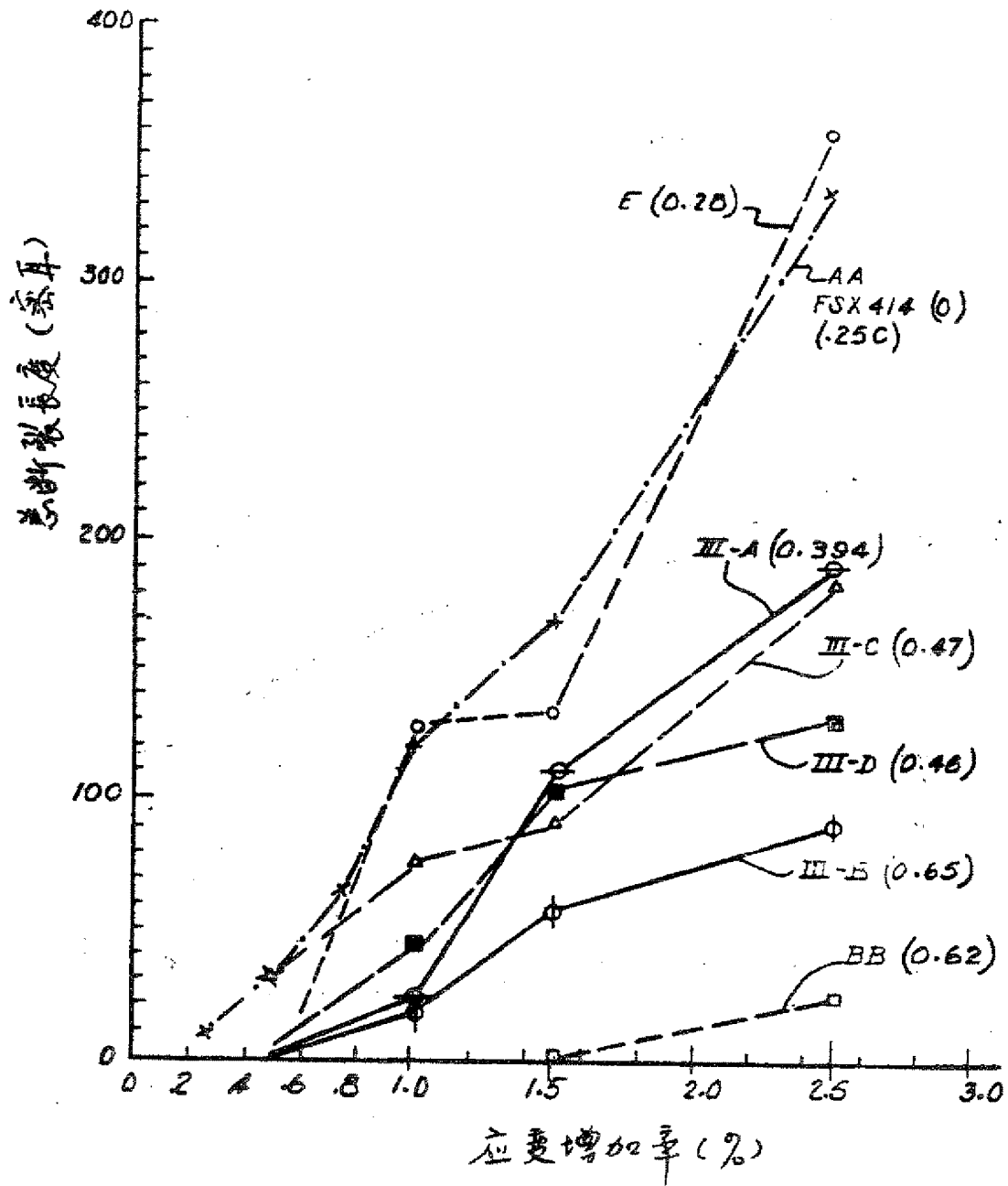


图 4

